

2007年春节期间北京大气细粒子中正构烷烃的污染特征

姚利¹, 李杏茹^{1,2}, 郭雪清^{1,2}, 刘欣然¹, 王跃思^{1*}

(1. 中国科学院大气物理研究所 LAPC 国家重点实验室, 北京 100029; 2. 首都师范大学化学系, 分析测试中心, 北京 100037)

摘要:利用大流量颗粒物采样器分昼夜采集了2007年春节前后大气气溶胶中PM_{2.5}样品,并采用气相色谱-质谱技术对PM_{2.5}样品中的正构烷烃进行了检测和分析.结果表明,春节期间大气细粒子平均浓度全部超过WHO阈值,且夜间平均浓度要高于白天.细粒子中检测出C₁₀~C₃₃的正构烷烃,总浓度为201.7~2 715.6 ng·m⁻³,夜间正构烷烃的平均总浓度(943.5 ng·m⁻³)要高于白天(581.1 ng·m⁻³),除夕前的平均总浓度(1025.5 ng·m⁻³)要高于除夕后(536.6 ng·m⁻³).主峰碳为23、24和25, CPI值为0.9~1.4,平均为1.15,表明春节期间北京大气细粒子中的正构烷烃主要由化石燃料的不完全燃烧产生,%WaxC_n的结果表明生物源对气溶胶中正构烷烃的贡献率为8.5%~47%.

关键词:春节; 大气细粒子; 正构烷烃; 污染特征

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)02-0589-05

Pollution Characteristics of *n*-alkanes in Atmospheric Fine Particles During Spring Festival of 2007 in Beijing

YAO Li^{1,2}, LI Xing-ru^{1,2}, GUO Xue-qing^{1,2}, LIU Xin-ran¹, WANG Yue-si¹

(1. LAPC, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. Analysis and Testing Center, Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: Research PM_{2.5} aerosols had been carried out with sampler of high-volume sampler during Spring Festival of 2007 in Beijing, and the concentrations of *n*-alkane in PM_{2.5} samples were determined via GC-MS. The average concentrations of PM_{2.5} which were all exceeded WHO threshold values were higher in the night than those in the day time. The *n*-alkane homolog from C₁₀ to C₃₃ were detected with the major peak carbon numbers ranging from 23 to 25. The total concentrations of *n*-alkane were higher in the night(943.5 ng·m⁻³) than those in the day time(581.1 ng·m⁻³). And also we found that the average concentrations of *n*-alkane before New Year's Eve(1 025.5 ng·m⁻³) were higher than those after(536.6 ng·m⁻³). The CPI values were 0.9-1.4 with average of 1.15. Those results may mean that primary resource of *n*-alkane in fine particles was the incomplete combustion of fossil fuel. The percent contribution of leaf "Wax" *n*-alkane indicated that about 8.5%-47% of *n*-alkane came from waxy leaf surface abrasion.

Key words: Spring Festival; fine particles; *n*-alkane; pollution characteristics

近十余年来,随着人口和汽车拥有量的急剧增加,大城市尤其是超大城市的大气质量问题引起了人们的普遍关注,大气细粒子(PM_{2.5})污染日显突出^[1].有机物是大气细粒子的重要组成成分,研究表明,北京大气细粒子中有机成分的含量超过30%^[2].正构烷烃主要来源于高等植物角质蜡层的排放以及悬浮的孢子、微生物和化石燃料、木材等的燃烧,它们不但能伤害皮肤,甚至有产生皮肤癌的危害^[3].所以研究气溶胶中正构烷烃的特征,不仅具有理论意义,而且对人类健康具有重要的实际意义.国内外学者对大气颗粒物中的正构烷烃也做了大量的研究^[4~11],但是对春节这段特殊时段的气溶胶中的正构烷烃研究较少,而春节期间大部分工地停工,工厂放假,机动车出行减少,污染物排放总量显著减

少,这对大气污染物会有一定的影响.因此,研究这段时间大气颗粒物中的正构烷烃的含量、来源及变化规律具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

仪器:大流量颗粒物采样器(Thermal Anderson 美国),气-质联用仪(Thermo Finnigan TRACE DSQ 美国),HP-5MS 弹性石英毛细柱(30 m×0.25 mm×

收稿日期:2008-01-24; 修订日期:2008-04-30

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407303); LAPC 开放课题基金项目

作者简介:姚利(1983~),女,硕士研究生,主要研究方向为气溶胶粒子的干湿沉降, E-mail: yaoli0215@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

0.25 μm), 氮气吹干仪(Pierce 公司), 旋转蒸发仪(Buchi, 瑞典), 电子天平(Sartorius, 德国), 恒温恒湿箱, 超声清洗仪, 马弗炉等均为国产.

药品及试剂: 二氯甲烷、正己烷、甲醇均为色谱醇(Dikoma, 美国); 正构烷烃混标: $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{18} \sim \text{C}_{24}$ 、 $\text{C}_{24} \sim \text{C}_{36}$ (美国 Supelco 公司), 内标物为六甲基苯(美国 Supelco 公司), 无水硫酸钠: 分析纯; 硅胶(80 ~ 100 目)、三氧化二铝(100 ~ 200 目): 使用前抽提 72 h, 并进行活化处理.

1.2 样品的采集

采样点为中国科学院大气物理研究所北京 325 m 气象铁塔 15 m 观测平台塔(39°58'27"N, 116°22'20"E), 距北三环路 with 四环路各 1 km, 东面 200

m 为南北走向的京昌高速公路, 北面 50 m 处为东西走向的北土城西路. 采样点处于城市之中, 属于典型的的城市环境, 同时观测平台提供了采样时的气象条件(见表 1). 采样时间从 2007-02-11 ~ 2007-02-23, 分昼夜采集, 白天采样时间从 08:00 ~ 19:30, 晚上采样从 20:00 ~ 次日 07:30. 实验选用玻璃纤维滤膜, 采样前将滤膜在马弗炉中 550℃焙烧 4 h, 以消除可能的有机物, 冷却后放入恒温恒湿箱中平衡 24 h(温度 25℃, 湿度 50%), 用十万分之一的精密电子天平称重. 采样后的滤膜用铝箔封装后带回实验室, 恒温恒湿 24 h(温度 25℃, 湿度 50%), 用十万分之一的精密电子天平称重后放入冰箱中低温冷冻保存至分析. 采样时的气象条件及 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度见表 1.

表 1 2007 年春节期间气象参数和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度

Table 1 Meteorological parameters and the mass concentration of $\text{PM}_{2.5}$ during Spring Festival of 2007										
采样日期 /月-日	温度/℃		相对湿度/%		风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$		总辐射/ $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$		$\text{PM}_{2.5}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	
	白天	晚上	白天	晚上	白天	晚上	白天	晚上	白天	晚上
02-11	8.7	3.7	18.8	29.3	1.4	0.8	0.3	0	102.0	140.5
02-12	9.9	5.3	24.8	42.8	1.1	1.1	0.2	0	194.2	388.0
02-13	2.5	-0.4	18.8	23.0	3.9	1.4	0.3	0	112.5	234.0
02-14	5.3	0.1	13.3	25.5	1.9	1.0	0.4	0	75.1	124.6
02-15	5.9	1.4	25.0	39.3	1.4	1.1	0.2	0	137.0	206.1
02-16	6.5	4.0	34.3	37.3	1.2	1.1	0.2	0	123.4	245.1
02-17	8.5	2.7	18.0	45.6	2.4	1.2	0.4	0	82.0	185.5
02-18	6.9	2.0	30.3	44.6	1.4	0.9	0.3	0	72.9	186.8
02-19	9.1	4.1	28.7	41.5	1.4	1.0	0.3	0	153.7	302.2
02-20	12.2	4.1	27.0	77.1	1.0	1.2	0.3	0	194.5	408.7
02-21	4.5	6.6	87.8	49.7	0.5	1.5	0.04	0	236.0	340.3
02-22	10.3	7.2	9.6	28.2	2.2	0.8	0.4	0	204.3	294.6
02-23	1.7	5.3	18.4	14.9	1.6	2.2	0.3	0	98.5	130.3

1.3 样品的前处理和分析

将 1/2 大小的样品滤膜剪成细条状于锥形瓶中, 用适量的二氯甲烷超声抽提 3 次, 每次抽提 20 min, 每次更换溶剂, 合并提取液并过滤, 滤液在旋转蒸发仪上减压浓缩至即将干, 加入少量正己烷继续旋蒸 3 次, 以达到溶剂替换的目的, 最后用氮吹仪将滤液浓缩至约 1 mL. 将浓缩液滴加在硅胶和氧化铝填充的层析柱中, 依次用 70 mL 正己烷、70 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比为 1:1)和 40 mL 甲醇洗脱, 分别得到正构烷烃、多环芳烃和极性组分, 将正构烷烃部分洗脱液旋转蒸发浓缩, 加入六甲基苯作为内标用氮吹仪缓缓吹至约 1 mL, 最后定容至 1 mL, 利用 GC-MS 进行分析检测.

通过 GC-MS 的各项控制参数, 使样品的分离和检测达到最佳效果, 气相色谱条件: 50℃恒温 5 min,

以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min. 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 20 min; 质谱条件: EI 源电离模式, 电离能量 70 eV; 离子化电流 300 μA ; 倍增器电压 1 100 V(自调); 质量扫描范围: 50 ~ 550 u; 进样量为 1 μL , 进样方式为不分流进样; 载气为纯度 99.999% 的氦气(脱氧纯化), 进样室与传输线均恒温 310 $^{\circ}\text{C}$. 目标化合物通过谱图解析、与标准物质比对保留时间及质谱图定性分析, 内标法定量.

1.4 质量保证与质量控制

本研究做了试剂空白、实验室空白和回收率实验, 结果表明实验符合空白质量保证和质量控制要求, 各种烷烃的标准曲线线性良好, 回收率为 73% ~ 112%. 采样所用的玻璃纤维滤膜事先在马弗炉中 550℃焙烧 4 h, 尽可能的消除因滤膜自身本底值过高引起的误差. 同时实验所用试剂均为色谱纯, 所用

棉花、剪刀等均在正己烷中浸泡 48 h 以上。

2 结果与讨论

2.1 细粒子的污染特征

春节期间的细粒子污染相当严重,如图 1 所示。所有样品都高于世界卫生组织 WHO 阈值 $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均超标 7.6 倍。晚上细粒子的浓度都高于相应白天的浓度,可能与晚上湿度较大,温度较低,逆温强度较大有关。与除夕前相比,除夕后大气细粒子的平均浓度有所上升(除夕前: $166.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 除夕后 $216.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),而除夕后的平均相对湿度较除夕后高(前后分别为 27.7 和 37.2),平均风速相差不大(前后分别为 $1.5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1.4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),平均温度有所上升(前后分别为 $4.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $6.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)。因此,除夕前后细粒子质量浓度的变化除了受气象因素影响外,可能与春节期间大量燃放烟花爆竹有关,徐敬等^[12]对春节期间北京城区的细粒子的研究也得出了燃放烟花爆竹会使大气中的颗粒物浓度迅速上升的结论。

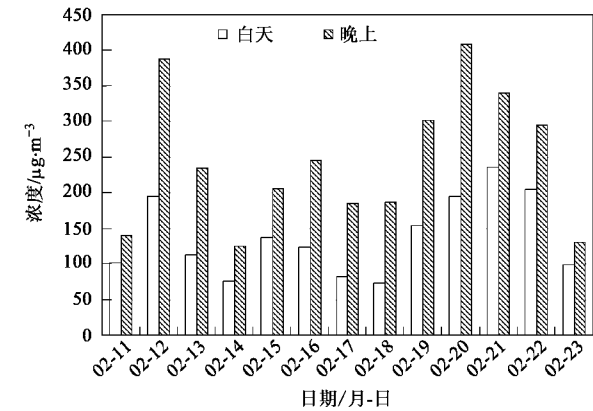


图 1 $\text{PM}_{2.5}$ 的昼夜质量浓度

Fig. 1 Diurnal and nocturnal mass concentrations of $\text{PM}_{2.5}$

2.2 正构烷烃的污染特征

本次采样区域的样品中检测到的正构烷烃的碳数组成范围是 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{33}$,基本上以前峰型为主(图 2),主峰碳数(C_{max})为 23、24 和 25,且没有明显的奇碳数优势。碳优势指数(carbon preference index, CPI)白天为 $1.05 \sim 1.42$,平均为 1.23,夜间为 $0.90 \sim 1.27$,平均为 1.07。正构烷烃的总浓度范围为 $201.7 \sim 2\,715.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,夜间普遍高于白天(平均值分别为 $581.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $943.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)(见图 3)。夜间温度相对于白天温度较低,风速较小,相对湿度较白天大,这些都导致大气扩散能力较弱,污染物难以扩

散,从而使得夜间颗粒物中正构烷烃浓度偏高。研究也发现,低碳数(< 25)的烷烃在白天的绝对浓度和相对浓度都低于夜间,而高碳数(> 26)的烷烃的绝对浓度白天和夜间相差不大,但是相对浓度白天的要大于夜间(图 4)。表明白天高等植物活动较晚上强烈,排放的高碳数的烷烃较晚上多,因此白天的相对浓度大于夜间。

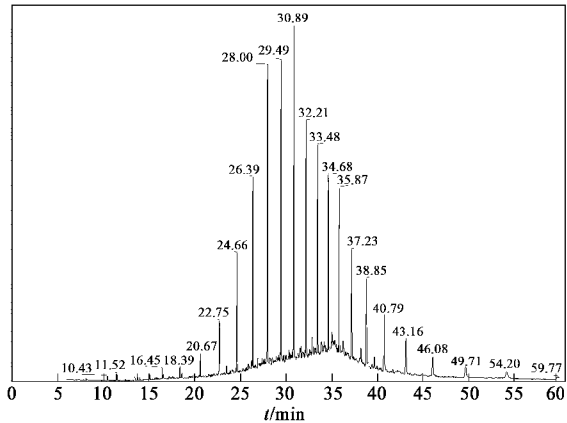


图 2 细粒子中正构烷烃的色谱图

Fig. 2 Full scan GC-MS chromatogram of the *n*-alkanes in fine particles

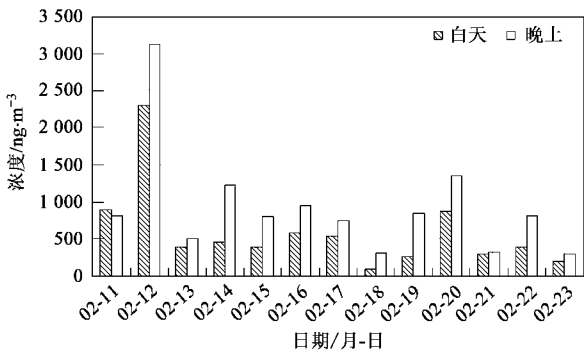


图 3 细粒子中正构烷烃的昼夜质量浓度

Fig. 3 Diurnal and nocturnal mass concentrations of alkane in $\text{PM}_{2.5}$

除夕(2007-02-17)前正构烷烃的平均质量浓度为 $1\,025.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,除夕后降为 $536.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均降低了 48%。分析原因可能是春节期间大部分工地停工,工厂放假,机动车出行减少,污染物排放总量显著减少,从而减少了正构烷烃的人为排放源。因此燃放烟花爆竹是否会加重大气中正构烷烃的污染在本研究中没有得到证实,需要对细粒子中其他成分进行解析才能得出正确的结论。与除夕前相比,除夕后 $\text{C}_{22} \sim \text{C}_{24}$ 的平均浓度下降了很多,而高碳数($> \text{C}_{25}$)烷烃的平均浓度变化不是很大(图 5)。

2.3 细粒子中正构烷烃的来源

春节期间大气细粒子中正构烷烃分布基本上以

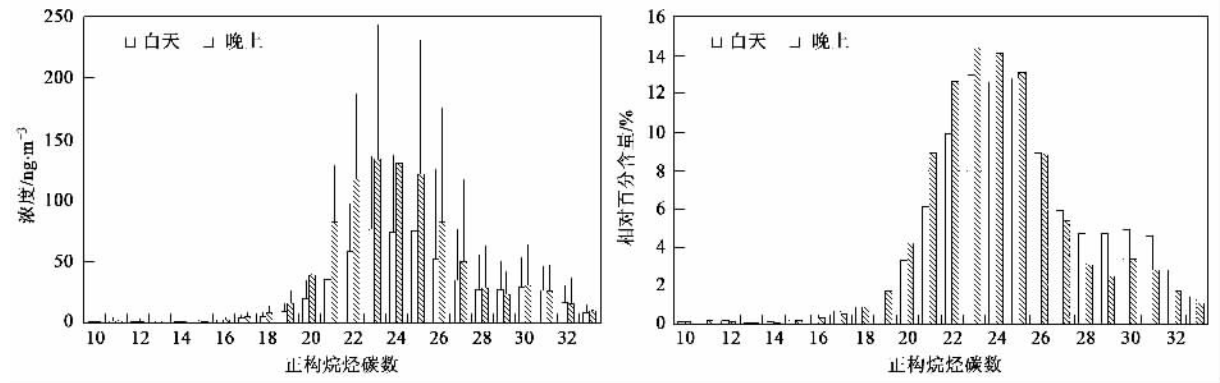


图 4 白天和夜间 $\text{PM}_{2.5}$ 中正构烷烃各碳数的平均浓度和相对百分含量

Fig.4 Average concentration and relative content of every alkane in $\text{PM}_{2.5}$ during day time/night time

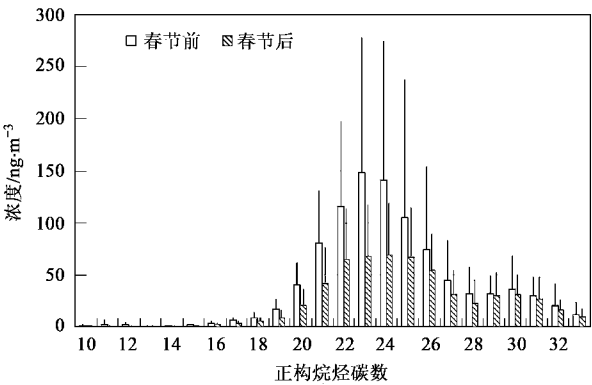


图 5 春节前后 $\text{PM}_{2.5}$ 中正构烷烃各碳数的平均浓度

Fig.5 Average concentration of every alkane in $\text{PM}_{2.5}$ during Spring Festival

前峰型为主,以 C_{23} 或 C_{24} 为主峰碳.小于 C_{25} 的正构烷烃主要由人类活动产生,大于 C_{26} 的烷烃主要是高等植物角质蜡层等的贡献,化石燃料其燃烧产生的正构烷烃不具有奇碳数优势^[13],相反,高等植物等现代生物来源的正构烷烃具有明显的奇碳数优势^[14].目前常用碳优势指数 CPI,即各种正构烷烃中含奇数碳数的化合物浓度加和与含偶数碳数化合物浓度的加和之比来判定正构烷烃的来源,CPI 值越高,说明来自植物排放的正构烷烃的比例越高;反之,说明主要由化石燃料燃烧或生物质的不完全燃烧等人为排放产生.生物源正烷烃中 CPI 值一般 > 5,甚至高达 10 以上,主峰碳数 ≥ 27 ;石油及其产品的燃烧产生的正构烷烃,CPI 值接近于 1^[15,16];混合源烷烃中 CPI 值则随着生物源和人为源的相对贡献大小,在两者之间变化^[17].本研究得到的 CPI 值为 0.9~1.4,表明春节期间主要污染源为汽车尾气和化石燃料燃烧等人为排放,白天平均值为 1.23,夜间平均值为 1.07,表明白天生物活动较晚上强烈,

由高等植物排放的正构烷烃相对晚上多.为了估算由高等植物角质蜡层等的排放对大气中正构烷烃的贡献,常采用 %Wax C_n 参数,计算方法为^[18]:

$$\% \text{WaxC}_n = \frac{\sum [C_n - 0.5(C_{n-1} + C_{n+1})]}{\sum C_n} \times 100\%$$

当 %Wax C_n 为负值时记为 0,本研究得到的 %Wax C_n 的值为 8.5%~47%,平均为 20%,表明生物源对气溶胶中正构烷烃的贡献率为 8.5%~47%.平均值白天为 21.7%,晚上为 18.3%,表明白天由于光照等植物排放的正构烷烃较晚上多;除夕前的 %Wax C_n 平均值为 18.9%,除夕后为 20.9%,表明除夕后植物排放对正构烷烃贡献较大,主要原因还是因为春节期间因为过节等部分工厂、工地停工,离京人员增多,机动车尾气等化石燃料燃烧排放的正构烷烃减少,使得高等植物排放的贡献率增大.

3 结论

- (1)春节期间北京大气细粒子污染严重,样品全部超过世界卫生组织 WHO 阈值,且夜间平均浓度高于白天,除夕后平均浓度要高于除夕前.
- (2)春节期间北京大气气溶胶中正构烷烃污染较为严重,夜间平均质量浓度要高于白天,除夕前要高于除夕后.
- (3)正构烷烃的分布基本上以前峰型为主,主峰碳数为 23、24.CPI 指数为 0.9~1.4,表明春节期间北京市大气气溶胶中正构烷烃来自于汽车尾气和化石燃料燃烧等人为排放.
- (4)%Wax C_n 表明生物源对北京市大气中正构烷烃的贡献可达到 8.5%~47%,且除夕后植物排放对正构烷烃贡献较除夕前大.

参考文献:

[1] Pope C A, Thun M J, Namboodira M M, *et al*. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults[J]. American Journal of Respiratory Critical Care Medicine, 1995, **151**: 669-674.

[2] He K B, Yang F, Ma Y, *et al*. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 4959-4970.

[3] 成玉, 盛国英, 闵育顺, 等. 珠江三角洲气溶胶中正构烷烃分布规律, 来源及其时空变化[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(1): 96-100.

[4] Gelencse A, Barczab T, Kissa, A G, *et al*. Distribution of n-alkanes and PAHs in atmospheric aerosols[J]. Atmospheric Research, 1998, **46**: 223-231.

[5] Yassaa N, Meklati B Y, Cecinato A, *et al*. Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 1843-1851.

[6] Younga L H, Wangb C S. Characterization of n-alkanes in PM_{2.5} of the Taipei aerosol[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 477-482.

[7] Bi X, Sheng G, Peng P, *et al*. Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 477-487.

[8] Kan H, London S J, Chen G, *et al*. Differentiating the effects of fine and coarse particles on daily mortality in Shanghai, China [J]. Environment International, 2007, **33**: 376-384.

[9] Cincinelli A, Bubba M D, Martellini T, *et al*. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy) [J]. Chemosphere, 2007, **68**: 472-478.

[10] Tremblay R T, Riemer D D, Zika R G. Organic composition of PM_{2.5} and size-segregated aerosols and their sources during the 2002 Bay Regional Atmospheric Chemistry Experiment (BRACE), Florida, USA [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**: 4323-4335.

[11] Karanasioua A A, Sitarasb I E, Siskosb P A, *et al*. Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**: 2368-2381.

[12] 徐敬, 丁国安, 颜鹏, 等. 燃放烟花爆竹对北京城区气溶胶细粒子的影响[J]. 安全与环境科学, 2006, **6**: 79-82.

[13] 彭林, 陈名梁, 段毅. 太原市大气颗粒物中正构烷烃的分布特征及环境意义[J]. 沉积学报, 1999, **17**(增刊): 836-839.

[14] Fraser M P, Cass G R, Simoneit B R T. Particulate organic compounds emitter from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 2715-272.

[15] Simoneit B R T, Cox R E, Standley L J. Organic matter of the troposphere-IV. Lipids in Hamaltan Aerosols of Nigeria [J]. Atmospheric Environment, 1988, **22**: 938-1004.

[16] 周家斌, 王铁冠, 黄云碧, 等. 北京地区大气颗粒物中正构烷烃的粒径分布及污染源示踪研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2004, **28**: 121-125.

[17] 段毅, 彭林, 马兰花, 等. 兰州市大气飘尘的有机地球化学研究-Ⅱ. 酮和醇脂类化合物的组成和分布特征[J]. 沉积学报, 1999, **17**: 156-160.

[18] Wu S P, Tao S, Zhang Z H, *et al*. Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 7420-7432.